

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/077587 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000085

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Januar 2004 (22.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 382.0 27. Februar 2003 (27.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Straße, D-52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PETERS, Roland
[DE/DE]; Döppchesstr.15, 52441 Linnich (DE). BLUM,
Ludger [DE/DE]; Meyburginsel 27b, 52428 Jülich (DE).

(74) Anwalt: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH;
Fachbereich Patente, 52425 Jülich (US).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF A HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL STACK

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG EINES HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLENSTAPELS

(57) Abstract: The invention relates to a device for bracing a high-temperature fuel cell stack, an insulating element being provided between the means for bracing the stack and the high-temperature fuel cell stack. The invention is advantageous in that by providing an insulating element, the components of the actual clamping device (for example, clamping frame, tension rods, compression springs and nuts) are exposed to a temperature of use which is regularly below 100 °C, and can thus be produced using cost-effective standard materials and components. The invention also enables the stack to be reliably braced with long-term stability. The stack can be heated to operating temperature, for example, by heating spirals introduced inside the insulating element or by heating elements integrated into the stack, or even by previously heated gases.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Verspannen eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels, bei der zwischen den Mitteln zum Verspannen des Stapels und dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel eine Isolation vorgesehen ist. Der Vorteil der Erfindung liegt darin, dass durch das Vorsehen einer Isolation die Komponenten der eigentlichen Spannvorrichtung (beispielsweise Spannrahmen, Zuganker, Anpressfedern und Muttern) einer Einsatztemperatur von regelmäßig unter 100 °C unterliegen, wodurch auf kostengünstige Standardwerkstoffe und Standardkomponenten zurückgegriffen werden kann. Gleichzeitig wird eine zuverlässige und langzeitstabile Verspannung des Stapels erzielt. Das Aufheizen des Stapels auf Betriebstemperatur kann beispielsweise durch innerhalb der Isolierung eingebrachte Heizwendeln oder durch in den Stapel integrierte Heizelemente oder auch durch zuvor aufgekühlte Gase erfolgen.

WO 2004/077587 A2

B e s c h r e i b u n g
Herstellung eines Hochtemperatur-
Brennstoffzellenstapels

Die Erfindung betrifft einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, insbesondere die Herstellung eines Stapels aus planaren Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC). Die Erfindung betrifft ferner eine zur Herstellung eines solchen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels geeignete Vorrichtung.

Stand der Technik

Eine grundlegende Bedingung für den zuverlässigen Betrieb eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels ist die Dichtigkeit der einzelnen Bauteile unter verschiedensten Randbedingungen. Dafür werden die einzelnen Ebenen eines Stapels sowie die dazwischen liegenden Dichtungen, wie beispielsweise Metallfolien, Glimmer, Glaslot oder ähnliches, regelmäßig mechanisch verspannt. An das Verspannen eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels im Rahmen der Herstellung und des Betriebs werden aber aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von regelmäßig über 700 °C hohe Anforderungen gestellt.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, die Verspannung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels durch Auflegen einer Last auf den Stapel zu realisieren. Dies führt aber nachteilig zu einer erhöhten Bauweise, zu einem erhöhten Gewicht und oft auch zu erhöhten Kosten.

- Es ist ferner aus dem Stand der Technik bekannt, für die Verspannung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels Zuganker einzusetzen. Diese speziellen, für hohe Temperaturen bis über 1000 °C geeignete Zuganker weisen häufig einen derartigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, dass das Aufheizen des Stapels regelmäßig zu einer definierten und immer stärkeren Verspannung durch den Zuganker führt.
- Die für diesen Einsatz geeigneten Zuganker bestehen nachteilig aus sehr teuren, hochwarmfesten Stählen mit einer sehr geringen Kriechneigung und einem, im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Stählen für Standardzuganker, niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Da Kriechen auch bei diesen speziellen Stählen nicht ganz ausgeschlossen werden kann, bleibt dennoch die Gefahr beim Einsatz der speziellen Zuganker, dass ein ausreichend hoher Anpressdruck auf den Stapel über eine längere Zeit nicht immer aufrecht zu erhalten ist.

Aufgabe und Lösung

- Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels zu schaffen, bei dem über eine ausreichend lange Zeit eine Verspannung des Stapels unter Betriebsbedingungen erreicht und damit eine sichere Gewährleistung von Dichtigkeit erzielt werden kann. Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren mit der Gesamtheit der Merkmale gemäß Hauptanspruch. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens ergeben sich aus den darauf rückbezogenen Unteransprüchen.

Die Aufgabe der Erfindung wird ebenfalls gelöst durch eine Vorrichtung mit der Gesamtheit der Merkmale gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausgestaltungen dieser Vorrichtung finden sich in den auf den Nebenanspruch rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, dass auf teure und nicht sicher zuverlässige herkömmliche spezielle Zuganker aus teuren, hochwarmfesten Stählen bei der Verspannung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels verzichtet werden kann, sofern das Aufheizen des Stapels auf Betriebstemperatur innerhalb einer Isolation vorgenommen wird. In einem solchen Fall können vorteilhaft herkömmliche Standardzuganker für die Verspannung des Stapels außerhalb der Isolation verwendet werden.

25

Eine dazu geeignete Spann- und Isolationsvorrichtung, im folgenden Spannvorrichtung genannt, umfasst dazu vorteilhaft eine Anschlussplatte, eine den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel allseitig umschließende, geeignete Isolierung, sowie Mittel zum Verspannen des Stapels, die außerhalb der Isolierung angeordnet sind. Solche geeigneten Mittel zum Verspannen können bei-

spielsweise zwei außerhalb der Isolierung angeordnete Spannplatten mit aufgebrachten Spannrahmen sein, die jeweils Aufnahmen für wenigstens zwei Zuganker aufweisen.

5

Eine geeignete Isolierung für einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel weist regelmäßig Abmessungen auf, die dem aufzunehmenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel entsprechen. Die Isolierung ist vorteilhaft allseitig, d. h. auf allen sechs Seiten des aufzunehmenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels vorgesehen. Optional sind für Betriebsmittelzu- und/oder -abführungen, Stromabführungen o. ä. für den Stapel entsprechende Aussparung vorgesehen.

15

Die Isolation kann ein- oder mehrlagig ausgestaltet sein, wobei bei mehrlagigen Isolationen gleiche oder auch verschiedene Materialien eingesetzt werden können. Das Material selbst ist dazu geeignet, in der vorgesehenen Weise einen Wärmedurchgang von einem innen angeordneten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel nach außen regelmäßig zu verhindern. Darunter ist zu verstehen, dass während im Inneren der Isolation der Stapel unter Betriebsbedingungen Temperaturen bis ca. 900 °C aufweist, durch diese Isolation außen beispielsweise nur noch Temperaturen unterhalb von 100 °C vorliegen. Dazu sind insbesondere herkömmliche Hochtemperaturisolerplatten auf Basis von Al_2O_3 oder auch mikroporöse Dämmstoffe geeignet.

30

Das Isolationsmaterial hält ferner regelmäßig Flächenbelastungen von weniger als 1 N/mm² ohne unzulässige

Verformung aus. Dies entspricht dem typischen Anpressdruck, den die Zuganker regelmäßig beim Verspannen auf den Stapel ausüben. Da zwischen den Mitteln zum Verspannen und dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel die Isolierung angeordnet ist, muss verhindert werden, dass die Isolation den durch die Mittel aufgebracht gewünschten Anpressdruck für den Stapel selbst durch Verformung aufnimmt bzw. so deutlich reduziert, dass der effektive Anpressdruck für den Stapel deutlich geringer als der gewünschte Anpressdruck ist. Vorteilhaft sollte das Isolationsmaterial den Anpressdruck nahezu direkt auf den Stapel übertragen.

Der Vorteil der Erfindung liegt darin, dass die Komponenten der Spannvorrichtung, insbesondere die Mittel zum Verspannen (z. B. Spannrahmen, Zuganker, Anpressfedern, Muttern) durch das Vorsehen einer Isolation einer Einsatztemperatur von regelmäßig unter 100 °C unterliegen, wodurch kostengünstige Standardwerkstoffe und Standardkomponenten einsetzbar sind. Gleichzeitig wird eine zuverlässige und langzeitstabile Verspannung des Stapels erzielt. Das Aufheizen des Stapels auf Betriebstemperatur kann beispielsweise durch innerhalb der Isolierung eingebrachte Heizwendeln oder durch in den Stapel integrierte Heizelemente oder auch durch zuvor aufgeheizte Gase erfolgen.

Das gesamte Verfahren zum Herstellen, insbesondere zum Verspannen eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels mit Hilfe einer erfindungsgemäßen Spannvorrichtung lässt sich beispielsweise wie folgt beschreiben:

- Der Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel wird in einen Ofen eingebracht und durch Auflegen einer Last einem definierten Druck ausgesetzt..
- 5 • Während des Aufheizens wird Dichtungsmaterial, beispielsweise Glaslot, aufgeschmolzen und führt zur Abdichtung der Einzelzellen innerhalb des Stapels und des Stapels selbst.
- 10 • Der abgekühlte, aber noch unter Druck stehende Stapel, wird behelfsmäßig mit Zugankern, vorteilhaft Standardzuganker inklusive entsprechender Andruckfedern, verspannt und an seinen Einsatzort verbracht.
- 15 • Der behelfsmäßig verspannte Stapel wird zunächst auf eine Anschlussplatte oder direkt auf die letzte Zelle eines Brennstoffzellenstapels aufgesetzt und anschließend mit einer Isolation umgeben.
- 20 • Die Mittel zum Verspannen des Stapels werden außerhalb der Isolation angeordnet, beispielsweise werden an zwei gegenüberliegenden Seiten Spannplatten mit oder ohne Spannrahmen angebracht, die Aufnahmen für Standardzuganker aufweisen.
- 25 • Der Stapel wird mit Hilfe der Mittel zum Verspannen derart verspannt, dass anschließend die behelfsmäßige Verspannung gelöst werden kann. Dazu sind beispielsweise in den oberen zwei Isolierungselementen sowie in der oberen Spannplatte, einschließlich Spannrahmen, Bohrungen vorgesehen. Die behelfsmäßigen Zuganker befinden sich nach dem Anbringen der Isolierung und der Spannplatte innerhalb dieser Bohrungen. Nach dem Verspannen mit der entgültigen Vorrichtung werden diese gelöst und nach oben herausgezogen. Anschließend werden die Bohrungen mit dem
- 30

entsprechenden Isoliermaterial aufgefüllt.

- Der nunmehr außerhalb der Isolation verspannte Stapel wird auf Betriebstemperatur aufgeheizt.

- 5 Der Einbau des Stapels in die erfindungsgemäße Spannvorrichtung und das Lösen der behelfsmäßigen Verspannung führen zwar zunächst zu einem erhöhten Arbeitsaufwand, aber die sich durch den Einsatz von Standardkomponenten ergebende Kostenersparnis und die Sicherheit
- 10 einer langzeitstabilen Verspannung des Stapels überwiegen diesen Nachteil deutlich.

- Die im Stand der Technik eingesetzten speziellen, hochwarmfesten Zuganker müssen aus hochwarmfestem Stahl gefertigt werden, deren Temperaturbeständigkeit höher als
- 15 1000 °C liegt. Problematisch ist das Ausdehnungsverhalten dieser Stähle. Für die SOFC-Brennstoffzelle werden als Plattenmaterial, ferrittische Stähle verwendet, deren Ausdehnungskoeffizient bei ca. $1,3 \cdot 10^{-5}$ 1/K liegt.
- 20 Handelsübliche hochwarmfeste Stähle sind austenitische Stähle mit einem Ausdehnungskoeffizienten, der bei ca. $1,8 \cdot 10^{-5}$ 1/K liegt. Diese Art von Stählen ist zum Verspannen ungeeignet, da er sich beim Aufheizen der Brennstoffzelle stärker ausdehnen würde als der Stapel
- 25 selbst und somit der Verspannung entgegenwirkt. Für diese Anwendung müssen daher speziell entwickelte Stähle verwendet werden. Aus den vorgenannten Gründen ist der Einsatz von Standardkomponenten ein wesentlicher Vorteil dieser Spannvorrichtung.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren und einem Ausführungsbeispiel näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch
5 beschränkt wird.

Es zeigen:

Figur 1a, b: Perspektivische Zeichnung einer erfindungsgemäßen Spannvorrichtung.

10 Figur 2a,b,c: Ansichtszeichnungen einer erfindungsgemäßen Spannvorrichtung für die drei Raumrichtungen.

Legende für die Figuren 1 und 2:

- 15 1. obere Spannplatte
- 2. untere Spannplatte
- 3. Spannrahmen
- 4. Zuganker
- 5. Ausdrucksfeder
- 20 6. Sechskantmutter
- 7. Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel
- 8. Anschlussstück
- 9. erste Isolierschicht
- 10. zweite Isolierschicht
- 25 11. Betriebsmittelzu- bzw. abführungen

Eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Spannvorrichtung, wie den Figuren 1 und 2 dargestellt, weist eine 2-lagige Isolierung für die Aufnahme eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels auf. Das Isolationsmaterial hält regelmäßig eine Flächenbelastung von < 1
30 N/mm^2 ohne unzulässige Verformung aus. Die Geometrie

der Isolation ist an den aufzunehmenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel angepasst.

An der Seite des Stapels, an der die Betriebsmittelzu- und/oder -abführungen 11 angeordnet sind, sind entsprechende Durchbrüche in der Isolation vorgesehen.

In dieser Ausführungsform sind an zwei gegenüberliegenden Seiten der Spannvorrichtung, vorteilhaft auf einer ersten Seite mit den Betriebsmittelzu- und -abführungen und der gegenüberliegenden, zweiten Seite, Spannplatten 1 und 2 angeordnet. Diese sollten vorteilhaft so groß wie die Isolation an diesen Seiten ausgeführt werden. Auf diesen Spannplatten ist jeweils ein Spannrahmen 3 mit Aufnahmen für Standardzuganker 4 angeordnet. Für eine gleichmäßige Druckbelastung sind wenigstens vier Standardzuganker 4 vorzusehen, die jeweils über Andruckfedern 5 und eine Sechskantmutter 6 eingestellt werden können.

In diesem Ausführungsbeispiel umfasst jeder Spannrahmen 3 Aufnahmen für vier Standardzuganker 4, wobei die Aufnahmen derart verteilt sind, dass sich je zwei an gegenüberliegenden Seiten der Spanplatte 1 bzw. 2 befinden. Der Spannrahmen 3 auf der ersten und der (gegenüberliegenden) zweiten Seite der Spannvorrichtung sind entsprechend spiegelsymmetrisch aufgebaut. Die Lage und die Anzahl der Zuganker 4 entspricht im wesentlichen denen der bislang eingesetzten hochwarmfesten speziellen Zuganker, davon abgesehen, dass erfindungsgemäß eine Isolation dazwischen vorgesehen ist. Durch gleichmäßiges Verspannen der Standardzuganker werden die gegenüberliegenden Spanplatten mitsamt der dazwischen liegenden Isolation 9 bzw. 10 auf den

eingebauten Stapel 7, der gegebenenfalls auf einer Anschlussplatte 8 angeordnet ist, gedrückt und erzeugen so einen möglichst gleichmäßigen Anpressdruck auf den Stapel.

Patentansprüche

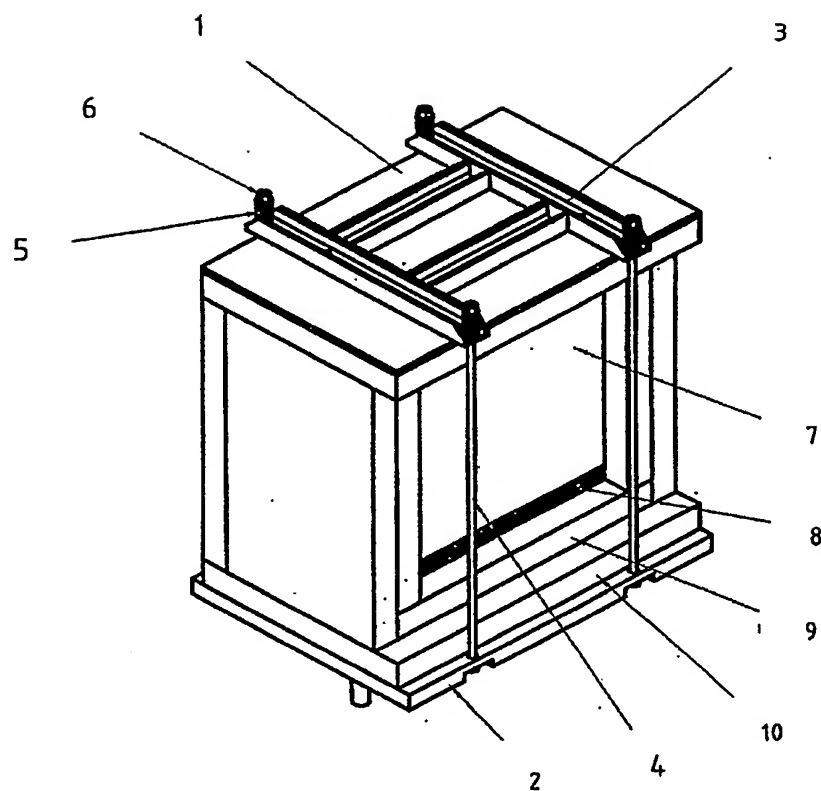
1. Spannvorrichtung zum Verspannen eines planaren
Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels mit Mitteln
zum Verspannen des Stapels,
dadurch gekennzeichnet, dass
5 zwischen den Mitteln zum Verspannen des Stapels und
dem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel eine Iso-
lation vorgesehen ist.
2. Spannvorrichtung nach Anspruch 1,
10 mit einer Isolation, die für alle sechs Seiten
eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel vorge-
sehen ist.
3. Spannvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
15 mit einer Isolation, die für einem Anpressdruck von
weniger als 1 N/mm² ohne Anzeichen einer Vorformung
geeignet ist.
4. Spannvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
20 mit wenigstens zwei Zugankern als Mittel zum
Verspannen.
5. Spannvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
bei der die Komponenten zum Verspannen ausschließ-
25 lich aus Standardwerkstoffen aufgebaut sind, die
für den Einsatz bei Temperaturen bei max. 150 °C,
geeignet sind.
6. Spannvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
30 mit Mitteln zum Aufheizen des Stapels, die inner-

halb der Isolation angeordnet sind.

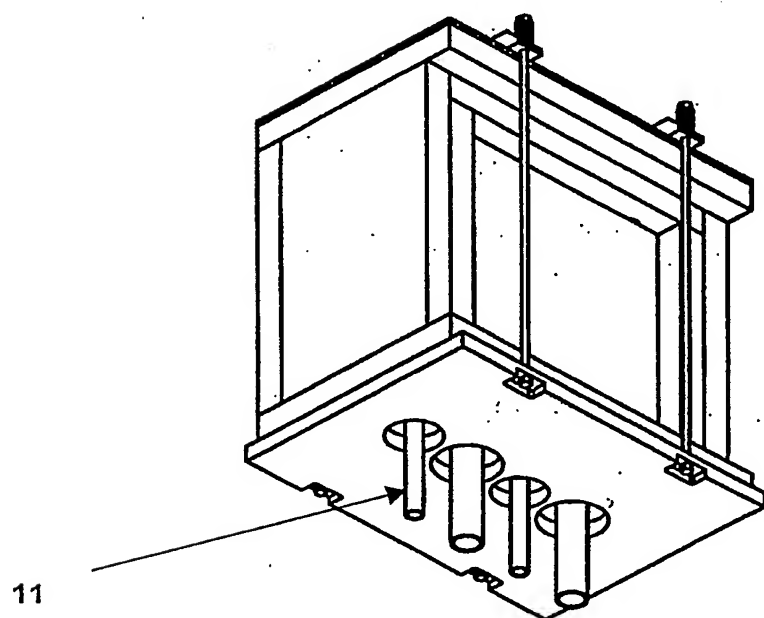
7. Verfahren zur Herstellung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels mit den Schritten:

- 5 - ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel wird
 (durch Auflegen einer Last) einem definierten
 Druck ausgesetzt,
 - der Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel wird
 aufgeheizt, wobei Dichtungsmaterial aufgeschmol-
10 zen wird und zu einer Abdichtung der Einzelzellen
 führt,
 - der Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel wird
 abgekühlt und mit einem ersten Mittel zum Ver-
 spannen verspannt,
 - 15 - der so verspannte Hochtemperatur-Brennstoff-
 zellenstapel wird an seinen Einsatzort verbracht
 und dort mit einer Isolation umgeben,
 - außerhalb der Isolation werden zweite Mittel zum
 Verspannen des Hochtemperatur-Brennstoffzellen-
20 stapels angeordnet.
8. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem
nach dem Verspannen mit den zweiten Mitteln zum
Verspannen, die ersten Mittel zum Verspannen ent-
25 fernt werden.

1/3

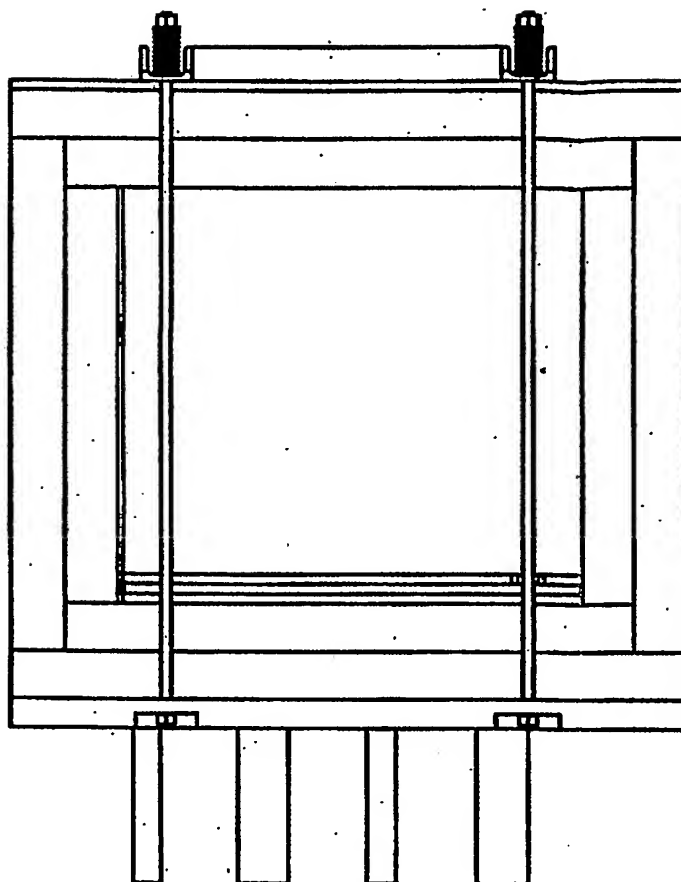


Figur 1 a

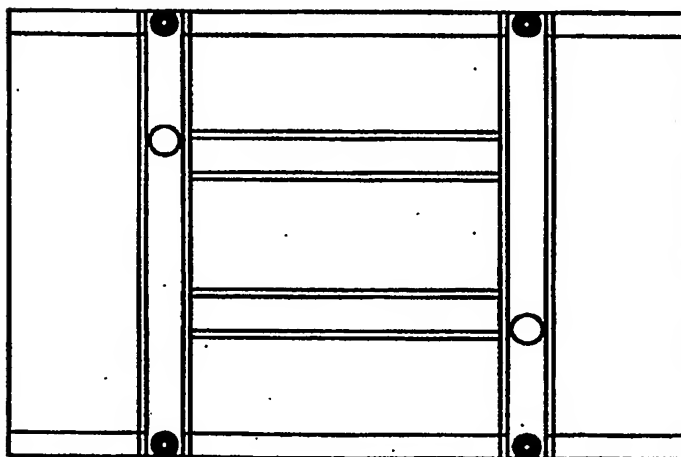


Figur 1 b

2/3

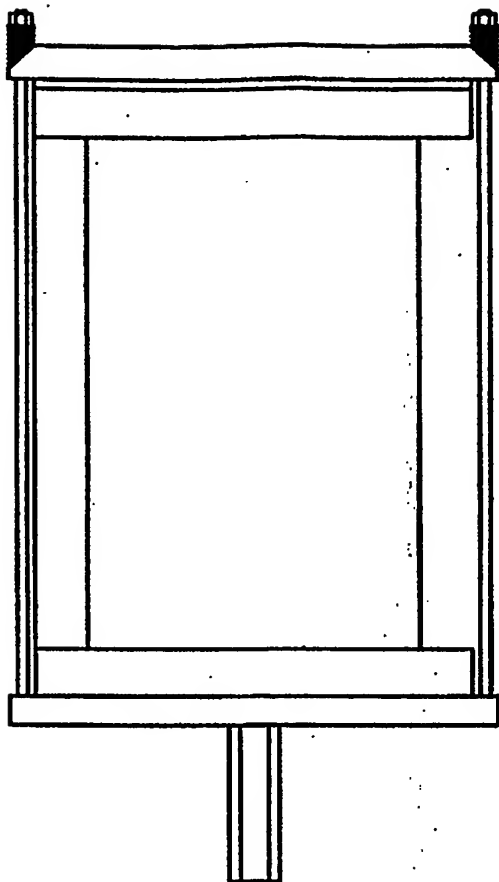


Figur 2 a



Figur 2 b

3/3



Figur 2 c